ÜBER DIE

SCHWANKUNGEN

IM

GEHALTE DER MINERALWASSER.

VORTRAG,

GEHALTEN IN DER

JAHRESVERSAMMLUNG DES ALLGEMEINEN DEUTSCHEN BÄDERVERBANDES ZU WIESBADEN

IM NOVEMBER 1893

VON

DR. R. FRESENIUS,
GEHEIMEM HOFRATHE UND PROFESSOR.

Als ich im Jahre 1850 meine Untersuchungen über die Nassauischen Mineralquellen in Angriff nahm, schickte ich in der Einleitung zur ersten Abhandlung den Satz voraus:

»Zur genauen Kenntniss der chemischen Beschaffenheit eines Mineralwassers ist die Beantwortung folgender Fragen unerlässlich:

a) Welche Bestandtheile enthält das Mineralwasser und in welchem Verhältnisse sind sie darin enthalten?

b) Ist das Mineralwasser in Bezug auf Art, Menge und Verhältniss seiner Bestandtheile unveränderlich, oder ist es veränderlich, und — im letzteren Falle — wie bedeutend sind die Schwankungen?

Die zweite dieser Fragen ist aber bisher nur wenig beachtet worden, obgleich ihre Beantwortung zur Schätzung des Werthes einer Mineralquelle wichtig genug ist, denn dieser wird ja, wenn man von der Art und Menge ihrer Bestandtheile absieht, offenbar um so höher zu veranschlagen sein, je geringer die Schwankungen im Gehalte sind.

Man hegte eben früher häufig die Ansicht, eine Mineralquelle sei als ein sich gleichbleibendes Naturproduct zu betrachten. War daher einmal eine Analyse derselben von einem namhaften Chemiker gemacht, so beruhigte man sich in der Regel für alle Zeiten. In der That, schlägt man die balneologischen Werke nach, so erkennt man, dass die Analysen sehr vieler Mineralquellen vor 30, 40, 50, 60 Jahren oder noch früher ausgeführt worden sind.

Kam es vor, dass im Laufe von Decennien eine Mineralquelle von verschiedenen Chemikern analysirt wurde, und wichen die Ergebnisse der Analysen von einander ab, so blieb es stets zweifelhaft, ob nicht die analytischen Methoden, welche sich im Laufe der Zeit auf's Wesentlichste vervollkommnet haben, als Ursache der Abweichungen zu betrachten seien. Hierzu kam noch, dass solche erneuete Analysen nicht selten nach Veränderungen an der Fassung der Mineralquellen vorgenommen wurden, so dass sich abweichende analytische Resultate auch auf die Einflüsse der veränderten Fassung zurückführen liessen.

Bedenkt man weiter, dass bei älteren Mineralwasseranalysen die Originalzahlen, das heisst die direct gefundenen Werthe der Einzelbestandtheile, beziehungsweise der Verbindungen, in welchen dieselben gewogen wurden, sehr oft nicht veröffentlicht worden sind, sowie, dass sich auch die Ansichten geändert haben, in welcher Weise Basen und Säuren zu Salzen gebunden werden, so ergeben sich die Ursachen klar, durch welche die Feststellungen der Schwankungen im Gehalte der Mineralwasser erschwert worden sind und somit, woher es kommt, dass unsere Kenntniss der Mineralquellen in dieser Beziehung noch eine recht unvollständige ist.

Die Frage, ob überhaupt im Gehalte der Mineralwasser Schwankungen zu erwarten sind, führt uns zunächst zu der anderen, wie man sich die Entstehung der Mineralquellen vorzustellen hat.

Ist nun auch in dieser Beziehung noch Vieles in Dunkel gehüllt, so steht doch so viel fest, dass wir die Mineralquellen als Producte der Auslaugung von Erd- oder Felsschichten, salzhaltigen Gesteinen oder Salzlagern durch reines oder kohlensaures Wasser zu betrachten haben. Auch kann es als bewiesen gelten, dass die Energie der Auslaugung von der Menge, der Temperatur und dem Kohlensäuregehalt des einwirkenden Wassers, sowie von dem Drucke abhängig ist, unter welchem die Einwirkung erfolgt, — dass die direct aufgenommenen Bestandtheile sich in Berührung mit anderen häufig umsetzen, und dass manche Bestandtheile sich unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft verändern.

Fasst man aber dies Alles in's Auge, so ergiebt sich, dass Schwankungen im Gehalte der Mineralwasser sicher zu erwarten sind und zwar auch dann, wenn die Güte der Fassung den Zutritt sogenannten wilden Wassers ausschliesst.

Während man nun bei der Beantwortung anderer Fragen vieles erschliessen und voraussagen kann, ist dies, wenigstens zur Zeit, bei der Frage nach den Schwankungen im Gehalte der Mineralwasser noch in keiner Weise der Fall, und das einzige Mittel zur Darlegung des Sachverhaltes bietet die thatsächliche Feststellung. Auch können die Erfahrungen, welche man in Betreff einer Quelle gemacht hat, nicht ohne Weiteres auf eine andere übertragen werden, weil man nicht wissen kann, ob die Entstehungsverhältnisse der einen übereinstimmen mit denen der andern.

Da es mir nun bei dem Umstande, dass ich mich seit 50 Jahren mit der Untersuchung der verschiedensten Mineralquellen beschäftigt habe, möglich ist, und zwar auf Grund eigener Erfahrung, über die Schwankungen im Gehalte einiger Mineralquellen Aufschluss zu geben, so unterstellte ich, es möchte den Mitgliedern des Bäderverbandes nicht unerwünscht sein, darüber Einiges zu erfahren.

Von den Quellen, welche ich besprechen will, ist die erste kalt, die zweite und dritte sind warm, die vierte ist heiss.

Die kalte Quelle ist die zu Niederselters. Ihre Temperatur schwankt in den verschiedenen Jahreszeiten zwischen 15,1 und 15,8 ^{0} C., ihre Wassermenge beträgt etwa 18 Liter in einer Minute.

Als ich 1845 in den Nassauischen Staatsdienst trat und zum ersten Male die Niederselterser Quelle besuchte, veranlasste ich, dass daselbst von Zeit zu Zeit Krüge mit besonderer Sorgfalt gefüllt und deponirt wurden, um später — wenn erforderlich — authentisches Wasser früherer Jahre zur Verfügung zu haben. 1859 wurden diese aufbewahrten Krüge aus dem Keller des Brunnencomptoirs in Niederselters erhoben und ihr Inhalt von mir auf seine Hauptbestandtheile geprüft.

Die Resultate dieser Untersuchungen, zusammengestellt mit den 1860 und 1861 erhaltenen Werthen und den meiner 1863 ausgeführten umfassenden Analyse entnommenen Zahlen wollen Sie aus der Tabelle I ersehen. Ich habe zur Vervollständigung auch die zur Vergleichung herangezogenen Bestandtheile aus den älteren Analysen von Westrumb, G. Bischof, Struve und Kastner mit angeführt, zumal die Methoden, nach welchen in früheren Zeiten Chlornatrium, kohlensaures Natron und fixer Rückstand bestimmt wurden, nicht wesentlich von denen abweichen, welche ich bei meinen Analysen anwandte.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt uns, dass der fixe Rückstand im Ganzen und ebenso die Einzelbestandtheile stete Schwankungen aufweisen. Zur Beurtheilung ihrer Grösse stelle ich die Minima und Maxima zusammen.

	Minimum	Maximum
Es beträgt beim Chlornatrium . .	2,0159	2,3542
beim kohlensauren Natron	0,7903	0,8739
bei den kohlensauren alkalischen Erden etc.	0,5481	0,6719
beim fixen Rückstand im Ganzen .	3,3543	3,8407

Tabelle I.

1000 Gewichtstheile Wasser enthalten:

Analytiker	Jahr	Chlornatrium	Kohlensaures Natron	Kohlensaure alkalische Erden, Kieselsäure etc.	Fixer Rückstand im Ganzen
Westrumb .	1794	2,2225 100	0,8726 39,26	0,6423 28.89	3,7374 168,16
G. Bischof .	1826	2,1205 100	0,7624 35,95	0,5768 27,20	3,4597 163,15
Struve . . .	?	2,2516 100	0,8015 35.59	0,6053 26,88	3,6584 162,48
Kastner . .	1838	2,2433 100	0,8018 35,74	0,6138 27,36	3,6589 163,11
Fresenius .	1845	2,2050 100	0,8541 38,73	0,5972 27,08	3,6563 165,81
"	1848	2,2726 100	0,8739 38,45	0.5775 25,41	3,7241 163,86
"	1852	2.2087 100	—	—	3,6443 165,00
"	1853	2,3483 100	—	—	3,8218 162,83
"	1854	2,2960 100	—	—	3,7440 163,07
"	1856	2,2494 100	—	—	3,7380 166,18
"	1857	2,1934 100	—	—	3,5586 162.24
"	1858	—	—	—	3,47886
"	1859	2,0159 100	0,7903 39,20	0,5481 27,19	3,3543 166,44
"	1860	2.1609 100	—	—	3,5203 162,90
"	1861	2,3542 100	0,8146 34,60	0,6719 28,54	3,8407 163,06
"	1863	2,3346 100	0,8739 37,43	0.6122 26,22	3,8207 163,65

Ich mache weiter darauf aufmerksam, dass die Minima bei allen Bestimmungen in das Jahr 1859, die Maxima bei Chlornatrium, kohlensauren alkalischen Erden etc. und fixem Rückstand in das Jahr 1861, bei kohlensaurem Natron aber in die Jahre 1848 und 1863 fallen.

Die unter den grösseren Zahlen stehenden kleineren Zahlen geben das Verhältniss an, in welchem die anderen Bestandtheile zum Chlornatrium stehen, wenn man dessen Menge gleich 100 setzt. Auch diese Verhältnisszahlen lassen fortwährende Schwankungen erkennen.

Zur Vergleichung der Gesammtkohlensäure boten die aufbewahrten Krüge weniger sichere Anhaltspunkte, weil der Kohlensäuregehalt abgefüllten Wassers keinen richtigen Maassstab für den des Mineralwassers abgiebt. Ich verzichte daher auf Mittheilung der bei der Untersuchung der Krüge erhaltenen Resultate und führe nur einige Werthe an, welche ich bei Untersuchung des direct der Quelle entnommenen Wassers erhalten habe.

1853 fand ich den Gehalt	. . . .	3,44 p. m.
1863 « « « «	. . . .	3,456 « «
1890 « « « «	. . . .	3,40 « «

Die Schwankungen im Kohlensäuregehalt sind daher sehr gering und hängen, da das Wasser der Niederselterser Quelle stets mit Kohlensäure übersättigt ist, fast nur davon ab, wie geschwind das Wasser vom Boden des Schachtes zum Ablauf gelangt, und bei welchem Barometerstand das zur Untersuchung bestimmte Wasser der Quelle entnommen wird.

Fasse ich das zahlenmässig Festgestellte zusammen, so komme ich zu dem Ausspruch, dass sich das Niederselterser Wasser während 70 Jahren in seinem Gehalte im Wesentlichen durchaus nicht verändert hat, dass es jedoch in Betreff seiner Concentration wie auch des gegenseitigen Verhältnisses der gelösten Bestandtheile kleinen Schwankungen unterliegt.

Ich wende mich nun zu der Frage, ob sich für die festgestellten Thatsachen irgendwelche Erklärungen geben lassen.

Man ist geneigt, die Gehaltsschwankungen eines Mineralwassers an gelösten Bestandtheilen dem Umstande zuzuschreiben, dass sich dem eigentlichen Mineralwasser mehr oder weniger fremdes Wasser zugesellt, eine Annahme, die auch in nicht wenigen Fällen richtig sein mag. Bei der Niederselterser Quelle trifft sie aber durchaus nicht zu. In der That, wäre sie bei dieser zutreffend, so müsste offenbar in nassen Jahren, in welchen die Quelle wasserreicher ist, der Gehalt an Salzen abnehmen, denn in solchen wäre ja doch ein Zutreten fremden Wassers am wahrscheinlichsten, während in trockenen Jahren ein höherer Concentrationsgrad zu erwarten stände. Meine Beobachtungen beweisen aber gerade das Gegentheil. In Folge der heissen und trockenen Sommer 1857, 1858 und 1859 nahm der Wasserreichthum der Niederselterser Quelle merklich ab und gerade während dieser Periode sank auch, wie die

Tabelle zeigt, der Gehalt an festen Bestandtheilen mehr und mehr, erreichte am Ende derselben sein Minimum und steigerte sich wieder in dem Maasse, als mit der Rückkehr der atmosphärischen Niederschläge zum Normalen der Wasserreichthum der Quelle wieder zunahm und seine frühere Höhe erreichte.

Es gilt also für die Niederselterser Quelle der Satz: je mehr Wasser sie liefert, um so gehaltreicher ist dasselbe, und die Gehaltsschwankungen sind nicht von dem Zutreten fremden Wassers, sondern davon abhängig, dass bei grösserem Wasserreichthum im Boden der Process der Gesteinsauslaugung, dem die Quelle ihre Mineralbestandtheile verdankt, gesteigert, bei geringerem Wasserreichthum dagegen weniger begünstigt wird.

Ich schliesse meine Betrachtung der Niederselterser Quelle mit der Angabe, auf welche ich später zurückkomme, dass — wenn man das Maximum der fixen Bestandtheile gleich 100 setzt — das Minimum durch die Zahl 87,3 seinen Ausdruck findet.

Als warme Quellen führe ich das Kränchen und den Kesselbrunnen zu Ems an.

Die Temperatur des ersteren schwankt zwischen 35 und 37,5 ^{0} C., die des letzteren zwischen 46,2 und 48 ^{0} C.

Die Wassermenge, welche das Kränchen liefert, beträgt in einer Minute 1,9 Liter, die des Kesselbrunnens 20 Liter.

Da ich beide Quellen zwei Mal, und zwar 1851 und 1871, untersucht habe, und bei beiden Untersuchungen dieselben analytischen Methoden anwandte, so kann ich zur Vergleichung die alle Hauptbestandtheile umfassenden Resultate ohne Weiteres zusammenstellen. Es ist dies auf Tabelle II geschehen.

Ein Blick auf dieselbe zeigt, dass sich auch bei den Emser Quellen Schwankungen bei allen Bestandtheilen finden, aber auch, dass dieselben geringer sind als bei der Niederselterser Quelle, und fasst man die wesentlichsten Resultate der Vergleichung zusammen, so ergiebt sich, dass sich der Gesammtcharakter der Quellen im Laufe von 20 Jahren nicht verändert hat, dass beide Quellen 1871 an fixen Bestandtheilen überhaupt, wie an kohlensaurem Natron und Chlornatrium etwas reicher, an kohlensaurem Kalk dagegen etwas ärmer waren als 1851, und dass die kohlensaure Magnesia beim Kränchen erkennbar zugenommen, beim Kesselbrunnen dagegen etwas abgenommen hat.

Drückt man, wie wir es bei der Niederselterser Quelle gethan haben, den höchsten Gehalt an fixen Bestandtheilen mit der Zahl 100

aus, so ergiebt sich für den niedrigsten beim Kränchen die Zahl 95,9 — beim Kesselbrunnen die Zahl 98,9.

Tabelle II.

1000 Gewichtstheile Wasser enthalten:

	Kränchen		Kesselbrunnen	
	April 1851	Juni 1871	April 1851	October 1871
Kohlensaures Natron	1,36507	1,39881	1,39818	1,40635
Kohlensauren Kalk (mit kohlensaurem Strontian und Baryt)	0,15606	0,15276	0,16433	0,15492
Kohlensaure Magnesia	0,12926	0,13583	0,12333	0,11975
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,00157	0,00144	0,00263	0,00236
Chlornatrium	0,92241	0,98313	1,01179	1,03131
Schwefelsaures Kali	0,04279	0,03677	0,05122	0,04369
Kieselsäure	0,04945	0,04974	0,04750	0,04854
Summe der festen Bestandtheile	2,68565	2,79826	2,80148	2,83240
Halbgebundene Kohlensäure . .	0,70314	0,72097	0,71769	0,71915
Völlig freie Kohlensäure . . .	1,08398	1,03997	0,88394	0,92017

Als heisse Quelle stelle ich Ihnen den Kochbrunnen zu Wiesbaden vor Augen. Seine Temperatur beträgt 68—69° C., die Menge des Wassers, welche er liefert, 380 Liter in einer Minute. Ich untersuchte das Wasser desselben zwei Mal vollständig, das erste Mal 1849, das letzte Mal 1885. Zwischen beiden Analysen liegt somit ein Zeitraum von 36 Jahren.

Da es bei dieser Quelle, bei welcher sich die Gehaltsschwankungen in sehr engen Grenzen bewegen, von besonderer Wichtigkeit ist, die Unterschiede auf sicherster Grundlage darzulegen, und da in den 36 Jahren, welche zwischen beiden Analysen liegen, sich nicht allein die Grundsätze etwas geändert haben, wie in muriatischen Wassern Basen und Säuren zu Salzen zu binden sind, sondern auch manche Atomgewichte Berichtigungen erfahren haben, so wähle ich zur Vergleichung eine andere Grundlage, wie Sie aus Tabelle III ersehen wollen.

Dieselbe gestattet die Vergleichung der bei beiden Analysen unmittelbar zur Wägung gelangten Substanzen, welche zur Ermittelung der Hauptbestandtheile gedient haben.

Tabelle III.

In 1000 Gewichtstheilen Kochbrunnenwasser fand ich:

	1849	1885
Chloralkalimetalle	7,031870	7,036950
Chlorsilber, einschliesslich der geringen Mengen Brom- und Jodsilber	18,891000	18,842788
Schwefelsauren Baryt aus Sulfaten	0,154429	0,153290
Kohlensauren Kalk und Strontian	0,909500	0,850630
Pyrophosphorsaure Magnesia	0,254250	0,234703
Kieselsäure	0,060200	0,062714
Platin (aus Ammoniumplatinchlorid)	0,030794*)	0,031465
Fixe Bestandtheile im Ganzen . .	8,26266	8,241321

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, dass sich die Menge der Hauptbestandtheile des Kochbrunnens, also die der Chloralkalimetalle wie der Chlorverbindungen überhaupt, im Laufe der 36 Jahre nicht oder so gut wie nicht verändert hat, und dass fast das Gleiche auch von der Schwefelsäure oder in anderem Ausdrucke von den schwefelsauren alkalischen Erden gilt, während Kalk und Magnesia, und zwar die Carbonate derselben, eine geringe aber unverkennbare Abnahme erkennen lassen.

Setzt man die für den fixen Rückstand im Ganzen 1849 gefundene Zahl gleich 100, so ergiebt sich für den 1885 gefundenen die Zahl 99,74.

Ich kann nicht umhin es auszusprechen, dass die geringen Gehaltsschwankungen, welche der hiesige Kochbrunnen im Laufe von 36 Jahren aufweist, zu gerechtem Staunen Veranlassung geben, wenn man sich vor Augen hält, dass derselbe in diesem Zeitraum 59640000 kg feste Bestandtheile und darin 49000000 kg Chlornatrium geliefert hat, und wenn man weiter bedenkt, zu welch' ungeheuren Zahlen man gelangt, sobald man die Mengen auf Jahrtausende berechnet, das heisst auf die Zeiträume, während deren der Kochbrunnen sicher schon zu Tage getreten ist.

Bei den 4 der Betrachtung unterzogenen Quellen liessen sich, wie wir gesehen haben, Schwankungen in den absoluten Mengen wie in den gegenseitigen Verhältnissen der Bestandtheile erkennen, und da die ge-

*) Aus dem gewogenen Ammoniumplatinchlorid berechnet.

nannten Quellen solche sind, welche seit Jahrhunderten bekannt und berühmt sind, so dürfte der Ausspruch, dass sich bei allen Mineralquellen Gehaltsschwankungen finden werden, genügend begründet sein.

Gewagter schon scheint mir die Schlussfolgerung, zu der man gelangt, wenn man die Grösse der Schwankungen mit der Temperatur der Quellen in Beziehung bringt, weil man Naturgesetze nicht aus einer kleinen Zahl, sondern nur aus einer Fülle von Erfahrungen ableiten soll.

Nichtsdestoweniger wage ich bis auf Weiteres den Ausspruch: die Gehaltsschwankungen eines Mineralwassers werden sich, wenigstens in der Regel, um so geringer erweisen, je höher die Temperatur der Quellen ist. Derselbe lässt sich aus den bei den angeführten Beispielen gefundenen Zahlen direct ableiten, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Die Schwankungen im Gesammtgehalte an fixen Bestandtheilen werden ausgedrückt durch die Zahlen:

Bei Niederselters	Temp.	15,5 ° C.	100 : 87,3
Beim Emser Kränchen	«	36,0 ° C.	100 : 95,9
« « Kesselbrunnen . .	«	47,0 ° C.	100 : 98,9
« Wiesbadener Kochbrunnen .	«	68,5 ° C.	100 : 99,7

Ich halte auch den Ausspruch für um so berechtigter, weil er durch theoretische Betrachtungen gestützt wird, denn man kann sich gut vorstellen, dass die Entstehungsverhältnisse bei den aus grosser Tiefe kommenden heissen Quellen grossartigere und umfassendere sind, als bei kalten Quellen, auf welche örtliche und Witterungsverhältnisse viel leichter ihren Einfluss ausüben können.

Ich möchte meinen Vortrag nicht schliessen, ohne diejenigen Quelleninteressenten, welchen es nützlich scheinen sollte, die Gehaltsschwankungen ihrer Quellen kennen zu lernen, darauf aufmerksam zu machen, dass zu deren Feststellung oft wiederholte vollständige Analysen nicht erfordert werden, welche natürlich, da sie viel Zeit und Arbeit beanspruchen, kostspielig sind, sondern dass es in der Regel genügen wird, die Untersuchung nur auf die wesentlichsten Bestandtheile zu beschränken.

Werden auf diese Art einmal die Gehaltsschwankungen zahlreicher Mineralquellen vor Augen liegen, so wird es einer späteren Jahresversammlung des allgemeinen Deutschen Bäderverbandes möglich sein, Vieles mit Bestimmtheit auszusprechen, was ich jetzt nur schüchtern andeuten konnte.